

スチレングラフト絹繊維の染色性に関する研究 VII

誌名	日本蠶絲學雜誌
ISSN	00372455
著者	加古, 武 片山, 明 黒木, 宣彦
巻/号	48巻5号
掲載ページ	p. 355-359
発行年月	1979年10月

スチレングラフト絹繊維の染色性に関する研究

VII. 分散染料に対する高グラフト率絹繊維の染色性

加古 武¹⁾・片山 明²⁾・黒木宣彦³⁾

1) 姫路市・姫路短期大学 (〒670)

2) 京都市・京都女子大学家政学部 (〒605)

3) 堺市・大阪府立大学工学部 (〒591)

(1979年1月8日受理)

著者らはスチレングラフト絹繊維の内部構造と染色性の研究の一環として、前報(加古ら, 1979a)でグラフト絹繊維(グラフト率112.2%以下)について、デシケータ法により測定した等温吸湿曲線をクラスター理論を用いて解析し、スチレングラフトポリマーがグラフト率40~70%で繊維表面に析出してくることを報告した。

また北村(1970)は吸湿性、膨潤性およびジータ電位から、難波ら(1972)は帯電性からスチレングラフトポリマーがそれぞれグラフト率30%~70%前後で繊維表面に析出してくることを報告している。

そこで、本報では、スチレングラフト絹繊維の内外部のグラフトポリマーの染色性について分散染料を用いて検討した。

グラフト率21.6%以下のグラフト絹繊維の染色平衡(加古ら, 1977)および染色速度(加古ら, 1979b)については、すでに報告したので、今回は、グラフト率21.6%~112.2%のものを用いて検討を行った。

材料と方法

試料は前報(加古ら, 1979b)と同じスチレングラフト絹繊維(21.6, 30.9, 39.6, 66.3, 95.0, 112.2%)を用いた。

染色方法は、染料として4-アミノアゾベンゼン、4-オキシアゾベンゼンおよび4-ジメチルアミノアゾベンゼンの3種(加古ら, 1977)を用いた。

染浴染料濃度は 1.76×10^{-3} ~ 2.5×10^{-1} mol/l, 染色温度70°, 80°, 90°および120°Cで30時間、浴比

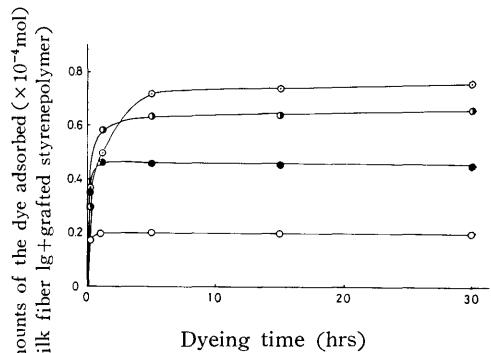


Fig. 1 Effects of grafting percentage on the dyeing rate of 4-oxyazobenzene for silk and styrene grafted silk fibers at 70°C.

Dye concentration : 0.117m mol/l, Liquor ratio : 1 : 22500

Grafting (%), ○ : 0, ● : 39.6, ◐ : 66.3, ◑ : 95.0

1 : 22500で染色した。

染着量は染色した試料を熱エタノールで抽出し、島津製スペクトロニック20Aを用いて分光学的方法により決定した。

結果と考察

1. 染色速度

4-オキシアゾベンゼンの染色温度70°Cにおける精練絹およびスチレングラフト絹繊維の時間一染着量曲線を Fig.1 に示した。

なお、染着量は絹 1g + スチレングラフトポリマー重量当りで表わした。

Fig.1 から明らかなように、4-オキシアゾベンゼ

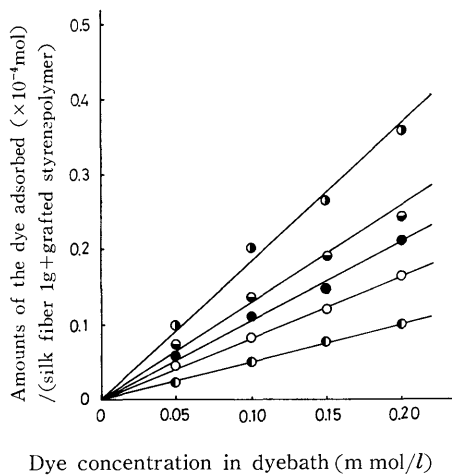


Fig. 2 Adsorption isotherms of 4-aminoazobenzene on styrene grafted silk fibers at 120°C

Dyeing time : 5hrs, Liquor ratio : 1 : 10000
Grafting (%). ● : 0, ○ : 30.9, ● : 39.6, ○ : 66.3, ● : 95.0

ンは精練絹および39.6%以下のスチレングラフト絹繊維に対しては、染色温度70°C、5時間でほぼ染色平衡に達する。しかし、グラフト率66.3%および95.0%のスチレングラフト絹繊維は染色温度70°C、30時間染色しても染色平衡には達せず、なお染着量が増加する傾向を示している。すなわち、高グラフト率絹繊維では染色平衡に達するのに非常に長時間を必要とする。

一方、清造・藤原(1976)は1・4ジ aminoアントラキノン(C.I. Disperse Violet 1)を用いて、ポリスチレンフィルムを染色し、20時間の煮沸染色によってもなお染色平衡に達しないことを報告している。

このような事実は、繊維表面に析出したグラフトポリマーの染色性は繊維内部のそれとは異なり、ホモポリマーの染色性に近いことを示唆している。

2. 等温染色曲線

染色温度120°C、染色時間5時間(予備実験の結果この条件ではほぼ染色平衡に達する)における4-アミノアゾベンゼンの精練絹およびスチレングラフト絹繊維に対する等温染色曲線をFig.2に示した。

Fig.2から明らかなように、それらの等温染色曲線は、いずれも分配型を示した。また、グラフト率が増すにつれて染着量は増大する。4-オキシアゾベンゼンおよび4-ジメチルアミノアゾベンゼンについ

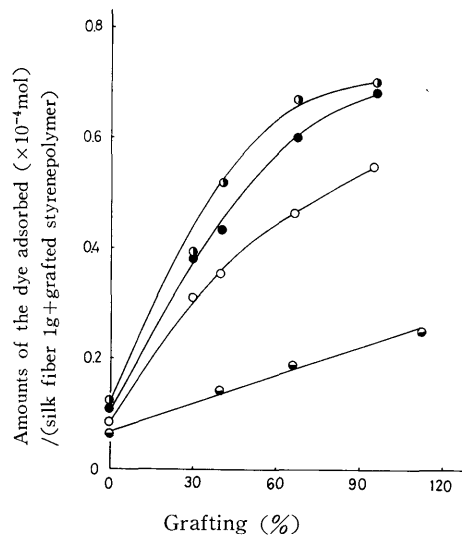


Fig. 3 Relation between the amount of 4-aminoazobenzene adsorbed and the grafting percentage of styrene grafted silk fibers.

Dye concentration : 0.15m mol/l, Dyeing time : 5hrs, Liquor ratio : 1 : 10000
● : 70°C, ● : 80°C, ○ : 90°C, ● : 120°C

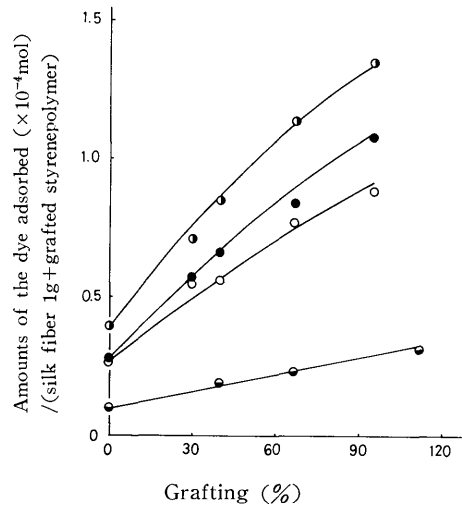


Fig. 4 Relation between the amount of 4-oxyazobenzene adsorbed and the grafting percentage of styrene grafted silk fibers.

Dye concentration : 0.2m mol/l, Dyeing time : 5hrs, Liquor ratio : 1 : 10000
● : 70°C, ● : 80°C, ○ : 90°C, ● : 120°C

ても同様な結果が得られたが、図は省略する。

3. グラフト率と染着量

4-アミノアゾベンゼン(染浴染料濃度0.15m mol/

l) および4-オキシアゾベンゼン (0.20m mol/l) の染色温度70°, 80°, 90°および120°C, 染色時間5時間におけるスチレングラフト絹繊維のグラフト率と染着量との関係をそれぞれ Fig. 3 および4に示した。

Fig.3 および4から明らかなように, 染色温度120°Cの場合, 染着量はグラフト率の増加とともにほぼ直線的に増加する。しかし, 染色温度70°, 80°および90°Cでは, 染着量はグラフト率の増加とともに増大するが, その増加割合はしだいに減少し, 染着量-グラフト率の関係は上に凸な曲線となる。

一方, グラフト率21.6%以下のスチレングラフト絹繊維について, 上記の関係が直線となることは, 前報(加古ら, 1977)で指摘した。このような事実は, グラフト率が高くなるにつれて染色平衡には高温度長時間を必要とすることを示すものと解される。

4. グラフト率と分配定数との関係

絹繊維をスチレングラフトすることによる絹繊維の染色性の変化はないものと仮定し, Fig.2の結果を用いて4-アミノアゾベンゼンのグラフトポリマーに対する分配定数を計算し, スチレングラフト絹繊維のグラフト率と分配定数との関係をFig.5に示した。

Fig.5から明らかなように, 染色温度120°C, 染色時間5時間(染色平衡)の条件下に求めた分配定数はグラフト率が高くなるにつれてわずかに減少する傾向を示している。このように染色平衡に達しているにもかかわらず, 分配定数がグラフト率とともに減少する傾向を有することは, 絹繊維の表面に析出したグラフトポリマーに対する分配定数は, 絹繊維内部のそれに比べて小さいことを意味している。

また, 染色温度70°, 80°および90°C(染色時間5時間)においては, グラフト率の増加とともに, 見掛けの分配定数は急激に低下する。これは, グラフト率の増加とともに染色平衡からのずれが大きくなるためと考えられる。

なお, グラフト率21.6%までは, 分配定数は, グラフト率によらず一定であることは, 前報(加古ら1977)で指摘した。

5. 短時間染色における染色温度と染着量との関係

精練絹およびスチレングラフト絹繊維(21.6%, 95.0%)を4-ジメチルアミノアゾベンゼンを用い,

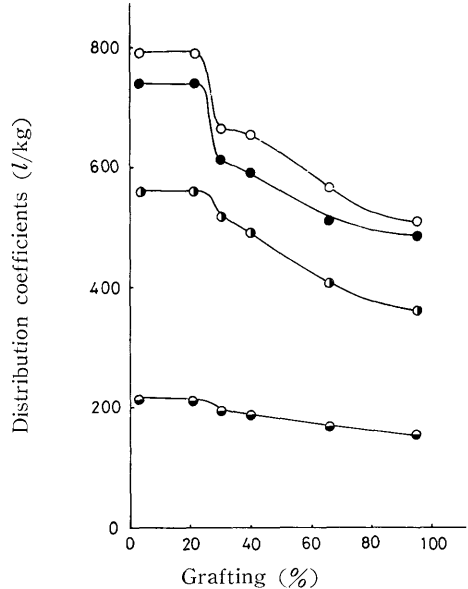


Fig. 5 Relation between the distribution coefficients of 4-aminoazobenzene for grafted polymers and the grafting percentage of styrene grafted silk fibers.

○ : 70°C, ● : 80°C, ◐ : 90°C, ◑ : 120°C

種々の温度で3分間染色して染着量と染色温度の関係を求め, 結果をFig.6に示した。

ここで, グラフト化により絹繊維の染色性は変化しないものと仮定し, 各温度でのグラフト絹繊維の染着量から精練絹のそれを差し引くことによって, グラフトポリマー部分に対する染着量を求め, 40°Cでの染着量を1として, 温度-染着量比率曲線を求めた。結果をFig.7に示す。

Fig.7から明らかなように, グラフト率21.6%の絹繊維のグラフトポリマー部分の温度-染着量比率曲線は, 染色温度70°Cまでは, ほぼ精練絹のそれと同様であるが, 染色温度70~80°Cの間で染着量比率は急激に上昇し, 精練絹とは異なる挙動を示す。

グラフト率21.6%絹繊維のグラフトポリマーは, 顕微鏡的には繊維内に均一に分布していることを前報(加古ら, 1977)で指摘した。しかし, 上記の結果からすれば, 繊維内のグラフトポリマーには精練絹とほぼ同様な熱運動をする部分と, 熱運動がより困難な部分との2種が存在するものと考えられる。

一方, グラフト率21.6%および95.0%の絹繊維のグラフトポリマー部分の染着比率-温度曲線を比較すると, 21.6%では染色温度80~90°Cで染着量比率

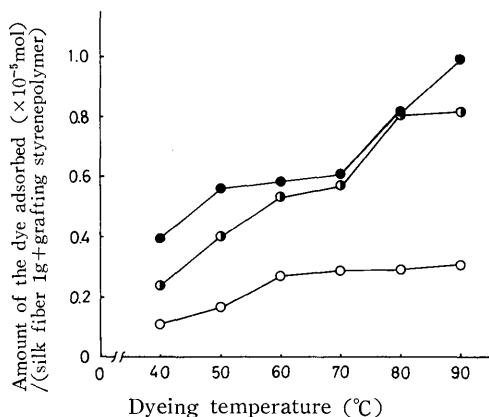


Fig. 6 Relation between the amount of 4-dimethylaminoazobenzene adsorbed and the dyeing temperatures for silk and styrene grafted silk fibers in the case of 3min dyeing.

Dye concentration : 0.33×10^{-5} mol/l

Liquor ratio : 1 : 2250

Grafting(%) ○ : 0, ◐ : 21.6, ● : 95.0

にはほとんど変化が認められないのに対し、95.0%ではなお顕著に上昇する傾向を示している。

このような事実は、絹繊維表面に析出したグラフトポリマーは、繊維内のそれに比べて熱運動がより困難であり、ホモポリマーのそれに近いことを意味するものと思われる。

以上の結果はグラフトスチレンポリマーのガラス転移点に関係するものと考えられるが、スチレングラフト絹繊維のガラス転移点について、北村(1970)はディラトメータ法によりグラフト率が高くなるほどガラス転移点が高くなり、グラフト率22.8%でガラス転移点65.0°C、88.0%では77.5°Cで、ポリスチレンのそれは87°Cとしている。また、祖父江ら(1970)はそのガラス転移点については80~100°Cであると報告している。したがって表面析出の考えられるグラフト率95.0%での比率上昇傾向は、ホモポリマーの熱運動開始温度(Tg)と考えられる80~90°Cと関連を持つものと考えられる。

摘 要

分散染料を用い、高グラフト率スチレングラフト絹繊維の染色性について検討した結果は次のようである。

1. 分散染料の高グラフト率スチレングラフト絹繊維に対する等温染色曲線は分配型を示す。

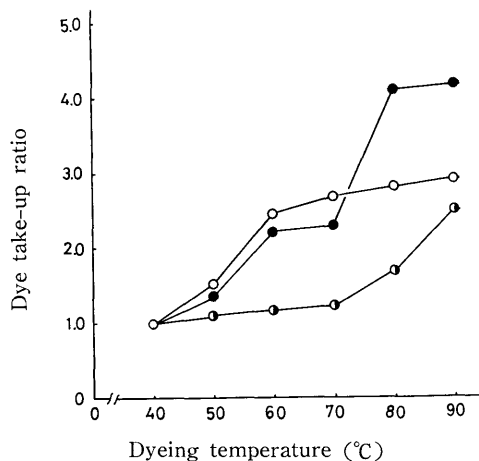


Fig. 7 Dye take-up ratio — dyeing temperature curves of 4-dimethylaminoazobenzene for grafted polymers and silk (3min dyeing).

Grafting (%), ○ : 0, ◐ : 21.6, ● : 95.0

2. 分散染料の高グラフト率スチレングラフト絹繊維に対する染色量はグラフト率が増加するにつれて増加する。

3. 分散染料の高グラフト率スチレングラフト絹繊維に対する分配定数はグラフト率が増加するにつれて減少する。

4. スチレングラフト絹繊維の内部に存在するグラフトポリマーに対する分散染料の染色性は外部のそれより容易であり、繊維の内外部に存在するグラフトポリマーは異なるように思われる。

文 献

- 加古 武・片山 明・黒木宣彦(1977) : 日蚕雑, 46, 103~107.
 加古 武・片山 明・黒木宣彦(1979 a) : 日蚕雑, 291~294.
 加古 武・片山 明・黒木宣彦(1979 b) : 日蚕雑, 295~300.
 北村愛夫(1970) : 日蚕雑, 39, 429~436.
 清造 剛・藤原 暁(1976) : 織学誌, 32, 60~66.
 難波征太郎・出山貞夫・石坂弘子・柿木英夫(1972) : 日蚕雑, 41, 115~117.
 祖父江寛・小野木重治・藤井光雄(1960) : 169 P, 日刊工業, 東京.

Summary

Studies on dyeing properties of styrene grafted silk fiber VII. Dyeing properties of styrene grafted silk fiber of high grafting percentage

By

Takeshi KAKO*, Akira KATAYAMA** and Nobuhiko KUROKI***

The dyeing properties of the styrene grafted silk fibers of high grafting percentage for disperse dyes were investigated.

The results obtained are as follows.

1. The adsorption isotherms of disperse dyes on the highly grafted silk fibers were on Nernst type.
2. The amount of the dye adsorbed on the fibers increased with the increase of the grafting percentage.
3. The distribution coefficients of the dyes decreased with an increase in the grafting percentage.
4. The dyeing properties of the inner and outer grafted polymers of the fiber seemed to be different: the inner grafted polymer is dyed easier.

(* *Himeji Junior College, Himeji 〒670,*

*** Faculty of Home Economics, Kyoto Women's University, Kyoto 〒605*

**** College of Engineering, University of Osaka Prefecture, Sakai 〒591)*